

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-275116
(P2002-275116A)

(43)公開日 平成14年9月25日(2002.9.25)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 7 C 45/33		C 0 7 C 45/33	4 G 0 6 9
B 0 1 J 27/185		B 0 1 J 27/185	Z 4 H 0 0 6
C 0 7 C 45/38		C 0 7 C 45/38	4 H 0 3 9
45/39		45/39	
47/232		47/232	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2001-72710(P2001-72710)	(71)出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22)出願日	平成13年3月14日(2001.3.14)	(72)発明者	金田 清臣 兵庫県川西市水明台1丁目1番17号
		(72)発明者	小川 博生 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成株式会社内
		Fターム(参考)	4G069 AA03 AA08 BB02A BB02B BB14A BB14B BC09A BC09B BC72A BC72B CB07 CB19 CB72 CB74 FA02 FB26 4H006 AA02 AC44 BA06 BA25 BA35 4H039 CA62 CC20

(54)【発明の名称】 パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを用いるアルデヒドまたはケトンの製造方法

(57)【要約】

【課題】 アルコール類を酸化する際に用いる高効率の触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式 $C_{a_{10-Z}}(HPO_4)_Z(PO_4)_{6-Z}(OH)_{2-Z} \cdot nH_2O$ [式中、Zは $0 \leq Z \leq 1$ を満足する数である。nは0~2.5の数である。]で表されるヒドロキシアパタイトにパラジウムを固定化した、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの存在下、アルコール類を酸化することを特徴とする、アルデヒドまたはケトンの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 $C_{a10-Z}(HPO_4)_Z(PO_4)_{6-Z}(OH)_{2-Z} \cdot nH_2O$ [式中、Zは $0 < Z \leq 1$ を満足

する数である。nは0～2.5の数である。]で表されるヒドロキシアパタイトにパラジウムを固定化した、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの存在下、アルコール類を酸化することを特徴とする、アルデヒドまたはケトンの製造方法。

【請求項2】 該アルコール類が、脂肪族第二級アルコール、 α 、 β -不飽和アルコール、ベンジル型アルコール、複素環式アルコールから選ばれることを特徴とする請求項1のアルデヒドまたはケトンの製造方法。

【請求項3】 該パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトが、一般式 $C_{a10-Z}(HPO_4)_Z(PO_4)_{6-Z}(OH)_{2-Z} \cdot nH_2O$ [式中、Zは $0 \leq Z \leq 1$ を満足する数である。nは0～2.5の数である。]で表される該ヒドロキシアパタイトにパラジウム塩をイオン交換させパラジウムを固定化することによって調製することを特徴とする請求項1のアルデヒドまたはケトンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを用いるアルデヒドまたはケトンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの存在下、アルコールを酸化することを特徴とするアルデヒドまたはケトンの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、アルコール類またはメチレン化合物類を酸化してカルボニル化合物またはカルボン酸を製造するには、二酸化マンガン、クロム酸、二酸化セレン等が用いられているが、これらは化学量論量が必要であり、非常に不経済であるばかりでなく、マンガン、クロム酸、セレン誘導体を化学量論量副生するため環境面においても好ましくない。また、ルテニウム-トリフェニルホスフィン等錯体化合物の存在下、分子状酸素で酸化する方法が知られているが、これら化合物の調製と反応*

一般式 $C_{a10-Z}(HPO_4)_Z(PO_4)_{6-Z}(OH)_{2-Z} \cdot nH_2O$ (1)

[式中、Zは $0 \leq Z \leq 1$ を満足する数である。nは0～2.5の数である。]

【0007】すなわち、本発明者らは、本発明のパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを酸化触媒として存在させることにより、飽和第二級アルコールを酸化して対応する脂肪族飽和ケトンを経易に製造し得ること。アリルアルコール、ベンジルアルコール等の α 、 β -不飽和アルコールを酸化して対応する α 、 β -不飽和アルデヒドもしくはケトンを経易に製造し得ること。チオフェンメタノール等の含イオウ複素環式アルコールを酸化して対応する複素環式アルデヒドもしくはケトンを経易に製造し得ることを見出した。

*後の回収が非常に煩雑であり、工業的には不利である

【0003】さらに、合成ハイドロタルサイトでその基本骨格であるブルサイト層にルテニウムを含有するものの存在下、分子状酸素で酸化する方法が見出されている(特開2000-86245)。これは固体触媒であり、反応後の触媒分離が錯体化合物触媒を用いるより簡便であるが、ルテニウム量の割に触媒活性が低いため、生産性が低い上、合成ハイドロタルサイトの使用量が非常に多くなり、触媒分離槽が大きくなる等操作が煩雑になる、または反応時間が長くなり、反応器等の製造設備が大きくなる等の問題点を有している。

【0004】一方、ヒドロキシアパタイトにルテニウムをイオン交換したルテニウム固定化ヒドロキシアパタイトが見出され、これを酸化触媒として用い、アルコールの酸化によるアルデヒドまたはケトンの生成反応が検討されている(J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 7144ページ)が、合成ハイドロタルサイト触媒と同様に、ルテニウム量の割に触媒活性が低く、工業的には不利である。以上の如く、従来のアルコール類を酸化してアルデヒドまたはケトンを製造する方法は効率が低く、工業的に実施する上で、より効率の高い方法が求められていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルデヒドまたはケトンを経易に、工業的に有利に製造する方法を提供することを目的とするものである。すなわち、アルコール類を酸化する際に用いる高効率の触媒を提供することを目的としたものである。

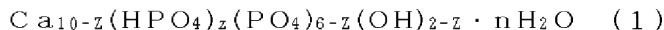
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意、検討を重ねた結果、下記の一般式(1)で表されるヒドロキシアパタイトにパラジウムを固定化したパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの開発に成功し、該パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトがアルコール類を酸化してアルデヒドまたはケトンを得る反応の触媒として、非常に高活性を有することを見出し、本発明を完成させるに至った。

※【0008】本発明のパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトは製造が容易であり、また簡便な操作で回収、再使用できるので、工業的に極めて有利である。また、本発明のパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトは酸化反応に繰り返し使用してもほとんど活性が低下せず、またパラジウムの反応液への溶出もほとんどない。従って、触媒劣化に伴う煩雑な再生操作を行う必要がなく、非常に好ましい。

【0009】パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの製造

本発明のパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトは、一般式(1)



[式中、Zは $0 \leq Z \leq 1$ を満足する数である。nは0～2.5の数である。]で表されるヒドロキシアパタイトにパラジウムを固定化して得られる。ここで固定化とは、パラジウムとヒドロキシアパタイトを混合することにより、ヒドロキシアパタイトに金属を付加させることを言う。通常、パラジウム塩やパラジウム錯体等のパラジウム化合物の溶液に、一般式(1)で表されるヒドロキシアパタイトを混合することによって行われる。

【0010】パラジウム固定化操作に用いられるパラジウム化合物は、特に制限はないが、塩化パラジウム、臭化パラジウム、ヨウ化パラジウム、酢酸パラジウム、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム、酸化パラジウム等のパラジウム塩や、パラジウムアセチルアセトネート、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム、ジクロロビス(アンミン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム等のパラジウム錯体などを用いることができる。パラジウム錯体を用いる方がより好ましく、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウムがさらに好ましい。

【0011】本発明での、パラジウム固定化操作の条件は特に制限はないが、温度は0から100℃が好ましい。用いる溶媒は、特に制限はないが、水、アセトン、アルコール類、エーテル類等が好ましい。混合時間は、通常0.1～1000時間、好ましくは1～100時間、より好ましくは、2～10時間である。本発明におけるパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの金属含有率は、ヒドロキシアパタイトの種類で決まる固定化の最大量以外に特に規制はなく、自由に設定することができるが、ヒドロキシアパタイト1gあたり、0.0001～2mmolが好ましい。より好ましくは、0.001～1mmolであり、さらに好ましくは、0.005～0.5mmolである。

【0012】パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを用いるアルコールの酸化

本発明のパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを用いることにより、脂肪族飽和第二級アルコール、 α 、 β -不飽和アルコール、含イオウ複素環式アルコールを酸化して各々対応する脂肪族飽和ケトン、 α 、 β -不飽和アルデヒドもしくはケトン、含イオウ複素環式アルデヒドもしくはケトンを容易に製造することができる。

【0013】脂肪族飽和第二級アルコールとしては、鎖状(直鎖、分岐)でも環状でも良く、具体的には、鎖状ではイソプロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-オクタノール、2-ノナノール、2-デカノール、2-ウンデカノール

*ル、2-ドデカノール、環状では、シクロブタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、シクロデカノール、シクロドデカノール等が挙げられる。これらから各々、酸化して脱水素することにより対応するアセトン等の飽和ケトンを製造することができる。

【0014】 α 、 β -不飽和アルコールとしては、鎖状(直鎖、分岐)でも環状でも良く、具体的には、アリルアルコール、シンナミルアルコール、2-ヘキセノール、2,4-ヘキセジエン-1-オール、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、ジフェニルカルビノール、シクロペンテノール、シクロヘキセノール等が挙げられる。これらから各々、酸化して脱水素することにより対応するアクロレイン等の α 、 β -不飽和アルデヒドもしくは、シクロヘキセノン等の α 、 β -不飽和ケトンを製造することができる。

【0015】含イオウの複素環式アルコールとしては、チオフェンメタノール、ジチオフェンカルビノール等が挙げられる。これらから各々、酸化して脱水素することにより対応するチオフェンアルデヒド等の含イオウの複素環式アルデヒドもしくはケトンを製造することができる。2価もしくは多価のアルコールを酸化することもでき、対応する多官能のアルデヒドもしくはケトンを製造することができる。

【0016】また、以上のアルコール類は、アルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭化水素基以外の官能基として、エーテル基、カルボニル基、カルボキシ基、N、S等を含むニトロ基、ニトリル基、アミノ基、メルカプト基、クロロ基等のハロゲン等の基を含んでも良い。本発明の酸化反応は、通常、分子状酸素のガスまたは酸素含有ガス雰囲気下で行われる。反応圧力は、通常0.01～10MPa、好ましくは0.02～1MPa、より好ましくは、0.05～0.5MPaである。酸素含有ガスとしては空気等が用いられる。分子状酸素の他に、過酸化水素、過ヨウ素酸塩等の酸化剤も用いられる。

【0017】本発明の酸化反応は、無溶媒または溶媒存在下に行うことができる。溶媒としては、自らは酸化されず、酸化反応に悪影響をおよぼさなければ、従来公知のものを広く使用できる。例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、アセトニトリル、ジクロロメタン、クロロベンゼン、ニトロベンゼン、ジエトキシエタン、トリフロロトルエン等が挙げられる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、アセトニトリル、クロロベンゼン、ジエトキシエタン、トリフロロトルエンであり、さらに好ましくは、トルエン、ジエトキシエタン、トリフロロトルエンである。本発明の酸化反応の反応温度は、0～200℃が好ましく、より好ましくは、20～150℃、さらに好ましくは、30～100℃で

ある。反応時間は、使用する原料化合物の種類、有機溶媒の種類、反応温度等により異なるが、通常0.01～100時間、好ましくは、0.1～30時間である。

【0018】

【発明の実施の形態】次に、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例1】（パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの製造）ジクロロビス（ベンゾニトリル）パラジウム（II）（0.02mmol）をアセトン40mLに溶解させた溶液に、ヒドロキシアパタイト（Ca:P=1.62）（1g）を加え、3時間攪拌し、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを得た。

【0020】

【実施例2】（分子状酸素によるアルコールの酸化反応）ガラス製反応器に、実施例1で得たパラジウム固定化ヒドロキシアパタイト（0.3g、パラジウム含有量6μmol）を入れ、2-オクタノール（1mmol）とトリフロロトルエン溶媒5mLを加え、大気圧の分子状酸素の流通下、90℃で24時間反応させた。反応生成物はガスクロマトグラフで分析、定量した。2-オクタノールの転化率は93%、2-オクタノンの収率は91%であった。

【0021】

【実施例3】シクロペンタノールの酸化を、実施例2と同様の方法で行った。シクロペンタノールの転化率は91%、シクロペンタノンの収率は84%であった。

【0022】

【実施例4】シンナミルアルコールの酸化を、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの量を0.1g（パラジウムの含有量2μmol）、トルエン溶媒（5mL）、反応時間を6時間とした以外はすべて実施例2と同様の方法で行った。シンナミルアルコールの転化率は91%、シンナミルアルデヒドの収率は87%であった。

【0023】

【実施例5】ベンジルアルコールの酸化を、ジエトキシエタン溶媒（5mL）、反応温度を100℃、反応時間を2時間とした以外はすべて実施例3と同様の方法で行った。ベンジルアルコールの転化率は100%、ベンズアルデヒドの収率は、82%であった。

【0024】

【比較例1】ルテニウム固定化ヒドロキシアパタイトを用いて、ベンジルアルコールの酸化を行った。ルテニウム固定化ヒドロキシアパタイトの量は0.2g（ルテニウム含有量336μmol）、ベンジルアルコール（2mmol）、トルエン溶媒（5mL）、反応温度を80℃、反応時間を3時間で行った。ベンジルアルコールの転化率は100%、ベンズアルデヒドの収率は99%以上であった。

【0025】

【実施例6】フェニルメチルカルビノールの酸化を、トリフロロトルエン溶媒（5mL）、反応温度を80℃、反応時間を3時間とした以外はすべて実施例4と同様の方法で行った。フェニルメチルカルビノールの転化率は99%、フェニルメチルケトンの収率は98%であった。

【0026】

【実施例7】チオフェンメタノールの酸化を、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの量を0.3g（パラジウム含有量6μmol）、反応温度を100℃、反応時間を24時間とした以外はすべて実施例4と同様の方法で行った。チオフェンメタノールの転化率は80%、チオフェンアルデヒドの収率は80%であった。

【0027】

【発明の効果】本発明のパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを酸化触媒として用いることにより、脂肪族第二級アルコール、α、β-不飽和アルコール、含イオウの複素環式アルコールを酸化して、各々対応する脂肪族飽和ケトン、α、β-不飽和アルデヒドもしくはケトン、含イオウ複素環式アルデヒドもしくはケトンを容易かつ高効率で行うことが可能となった。すなわち、従来と比較して、触媒活性が飛躍的に向上し、触媒コストが大幅に低減できるだけでなく、反応時間を短縮することができるため、生産性が向上し、反応設備を簡略化することができる。また、上記パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトは、製造が容易であり、反応液からの分離回収も簡便であり、繰り返し使用による劣化、パラジウムの溶出もほとんど見られないため、触媒再生の煩雑な操作が必要ない。これらの効果を有するパラジウム固定化ヒドロキシアパタイトを用いるアルコールの酸化によるアルデヒドまたはケトンの製造方法は、工業的に実施する上で極めて有利である。

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月21日（2001.3.21）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 一般式 $\text{Ca}_{10-Z}(\text{HPO}_4)_Z(\text{PO}_4)_{6-Z}(\text{OH})_{2-Z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [式中、Zは $0 \leq Z \leq 1$ を満足する数である。nは0～2.5の数である。] で表され

るヒドロキシアパタイトにパラジウムを固定化した、パラジウム固定化ヒドロキシアパタイトの存在下、アルコ

ール類を酸化することを特徴とする、アルデヒドまたはケトンの製造方法。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード ¹ (参考)
C 0 7 C 47/54		C 0 7 C 47/54	
49/04		49/04	A
49/385		49/385	A
49/78		49/78	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

DERWENT-ACC-NO: 2002-695253**DERWENT-WEEK:** 200275*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Process for the preparation of
aldehydes or ketones comprises
oxidation of alcohols using
palladium immobilized
hydroxyapatite catalyst

INVENTOR: KANEDA K; OGAWA H**PATENT-ASSIGNEE:** ASAHI KASEI KOGYO KK[ASAH]**PRIORITY-DATA:** 2001JP-072710 (March 14, 2001)**PATENT-FAMILY:**

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 2002275116 A	September 25, 2002	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002275116A	N/A	2001JP-072710	March 14, 2001

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
-------------	-----------------

CIPP	B01J27/185	20060101
CIPS	C07B61/00	20060101
CIPS	C07C45/33	20060101
CIPS	C07C45/38	20060101
CIPS	C07C45/39	20060101
CIPS	C07C47/232	20060101
CIPS	C07C47/54	20060101
CIPS	C07C49/04	20060101
CIPS	C07C49/385	20060101
CIPS	C07C49/78	20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2002275116 A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Palladium oxidation catalyst immobilized on hydroxyapatite is new.

DESCRIPTION - A process for oxidation of alcohols, particularly aliphatic secondary alcohols, alpha, beta-unsaturated alcohols, benzyl type alcohols or heterocyclic alcohols, in the presence of palladium fixed, particularly by ion exchange of palladium salt, on hydroxyapatite to give immobilized palladium on hydroxyapatite of formula $\text{Ca}_{10-z}(\text{HPO}_4)_z(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{OH})_{2-z} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

$z = 0-1$; and

$n = 0-2.5$.

USE - Oxidation of alcohols.

ADVANTAGE - Improved catalytic activity reduces cost of catalyst.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Dichlorobis(benzonitrile)palladium (II) (0.02 mmol) dissolved in acetone (40 ml) was mixed with hydroxyapatite (Ca:P = 1.62) (1 g) and stirred for 3 hours to give the aimed palladium immobilized hydroxyapatite. In a glass vessel, the resultant palladium immobilized hydroxyapatite (0.3 g, Pd content = 6 μ mol), 2-octanol (1 mmol) and trifluorotoluene (5 ml) were placed and caused to react at 90degreesC for 24 hours in the molecular oxygen stream under ordinary. The resultant reaction mixture showed 2-octanone (yield 91%, conversion rate 93%).

TITLE-TERMS: PROCESS PREPARATION COMPRISE
OXIDATION PALLADIUM IMMOBILISE
CATALYST

DERWENT-CLASS: E19

CPI-CODES: E10-D01C; E10-F02; E11-E; N01-A01; N02-F; N04-B;

CHEMICAL-CODES: Chemical Indexing M3 *01*
Fragmentation Code J5 J581 M210
M211 M216 M231 M262 M282 M320
M416 M620 M720 N242 N262 N343
N513 Specific Compounds R04969
Registry Numbers 951

Chemical Indexing M3 *02*
Fragmentation Code D010 D019 D020
D029 D040 D049 F010 F019 F020
F021 F029 G010 G019 G100 J411
J471 J581 M121 M123 M126 M131
M135 M210 M211 M212 M213 M214
M215 M216 M220 M221 M222 M223
M224 M225 M226 M231 M232 M233
M262 M280 M281 M282 M311 M320
M321 M322 M342 M372 M391 M392
M412 M413 M414 M416 M510 M511
M512 M520 M521 M522 M530 M531
M532 M540 M620 M720 N242 N262
N343 N513 Markush Compounds
007698701

Chemical Indexing M3 *03*
Fragmentation Code H4 H401 H481
H8 M220 M222 M232 M272 M281 M320
M416 M620 M730 Specific Compounds
R11317 Registry Numbers 10082

Chemical Indexing M3 *04*
Fragmentation Code A220 A940 B115
B701 B713 B720 B815 B831 C101
C108 C550 C802 C804 C805 C807
M411 M730 M782 Q421 Specific
Compounds RA03Z4 Registry Numbers
4640

Chemical Indexing M3 *05*
Fragmentation Code A546 A940 A960
A970 C710 C730 M411 M417 M730
M782 Q421 Specific Compounds
R22870 Registry Numbers 135162

Chemical Indexing M3 *06*
Fragmentation Code A546 A940 A970
C017 C100 C710 C720 C801 C803
C804 C805 C806 C807 G010 G100 K0
L1 L143 M280 M320 M411 M510 M520
M531 M540 M730 M782 Q421 Specific
Compounds RA1MSZ Registry Numbers
663

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2002-197035